

Publication number: JP, 64-72891 and JP, 1-72891 (A)

Abstract:

PURPOSE: To enhance stability of developed color images, ground brightness and ground stability, by providing on a base a thermal color forming layer comprising a leuco dye and a color developer consisting of a phenolic sulfone compound of a specified general formula.

CONSTITUTION: A leuco dye and a color developer of formula I (X is -O-, >C=O, >OC=O, O=CO<, Y is a lower alkyl, alkoxy or halogen, n is an integer of 1~10, and m is an integer of 0~3) are dispersed to prepare a coating liquid. The coating liquid is applied to a base such as a paper, a synthetic paper and a plastic film, followed by drying to provide a thermal recording layer, thereby obtaining a thermal recording material. Examples of the phenolic sulfone compound of formula I, which is a color developer, include the compounds of formulas II and III, whereas the leuco dye may be a triphenylmethane leuco dye, a fluoran leuco dye or the like.



This Page Blank (uspto)

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-72891

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

B 41 M 5/18

識別記号

108

府内整理番号

6956-2H

⑯ 公開 昭和64年(1989)3月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑰ 発明の名称 感熱記録材料

⑰ 特願 昭62-231718

⑰ 出願 昭62(1987)9月16日

⑰ 発明者 古屋 浩美 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑰ 発明者 早川 邦雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑰ 発明者 大橋 美保 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑰ 出願人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

⑰ 代理人 弁理士 池浦 敏明 外1名

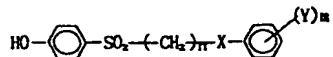
## 明細書

## 1. 発明の名称

感熱記録材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) ロイコ染料と該ロイコ染料を接触時発色せしめる顔色剤との間の発色反応を利用した感熱記録材料において、該顔色剤として一般式



(式中: Xは-O-、-C-、-OC-又は-CO-を及びYは低級アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を夫々表わし、またnは1-10の整数を及びmは0-3の整数を夫々示す)

で表わされるフェノール性スルホン化合物を用いたことを特徴とする感熱記録材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔技術分野〕

本発明は感熱記録材料に関し、特に画像安定性の良好な感熱記録材料に関する。

## 〔従来技術〕

感熱記録材料は一般に、紙、合成紙、プラスチックフィルム等の支持体上に発色剤として無色又は淡色の発色性染料及びこれを熱時発色せしめる顔色剤からなる発色系を主成分とする感熱発色層を設けたもので、熱ペン、熱ヘッド、レーザー光、ストロボランプ等で加熱することにより発色画像が得られる。この記録材料は他の記録材料と比べて現像、定着等の煩雑な処理を施すことなく、比較的簡単な装置で短時間に記録が得られること、騒音の発生及び環境汚染が少ないこと、コストが安いことなどの利点により、図書、文書などの複写に用いられる他、電子計算機、ファクシミリ、券売機、ラベル、レコーダー等の種々の記録材料として有用である。

感熱記録材料に用いられる発色性染料としては、例えばラクトン、ラクタム又はスピロビラン環を有する無色又は淡色のロイコ染料が、また顔色剤としては従来から有機酸、フェノール性物質等が用いられている。この発色剤と顔色剤を用いた記

This Page Blank (uspto)

録材料は、画像濃度が高く且つ地肌の白色度が高いことから広く利用されているが、近年感熱記録方式の需要が増大するにつれて感熱記録材料の品質向上に対する要求が高まってきており、特に記録画像の信頼性が重視される分野では、油脂類、プラスチック等に含まれる可塑剤等に対して安定性の高い画像を与えることが感熱記録材料の必須な条件となっている。

従来記録画像の安定性を高めるために、例えば耐水及び耐薬品性の樹脂を大量含有させた感熱発色層、熱若しくは光によって硬化する樹脂を含有させた感熱発色層又は表面に樹脂保護層を形成させたもの等が提案されているが、処理が煩雑化してコスト高となる上、熱応答性を低下させてしまうという問題がある。

一方顔色剤を改良して画像の安定性を高める提案として、特開昭58-20493号、同58-82788号、同59-96991号、同60-13852号各公報等にビスフェノールSの誘導体を用いる方法、特開昭58-160191号公報にトリスフェノール類を用いる方法、また特

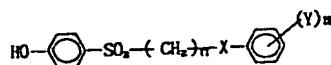
開昭57-6795号、同61-47292号公報等にカルボン酸金属塩を用いる方法等があるが、何れも地肌着色、地肌変色、可塑剤や溶剤等による地肌発色あるいは油、可塑剤に対する画像安定性等の点で充分なものであるとは言い難い。

#### [目的]

本発明の目的は、発色画像の安定性に優れ、しかも地肌白色度が高く、且つ地肌部安定性にも優れた感熱記録材料を提供することにある。

#### [構成]

本発明によれば、ロイコ染料と該ロイコ染料を接触時発色せしめる顔色剤との間の発色反応を利用した感熱記録材料において、該顔色剤として一般式



(式中、Xは-O-、-C-、-OC-又は-CO-を及びYは低級アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を夫々表わし、またnは1-10の整数を及びyは

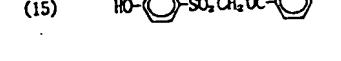
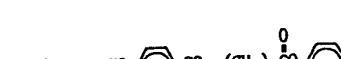
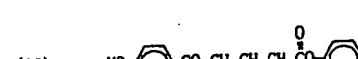
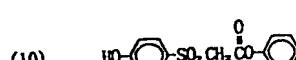
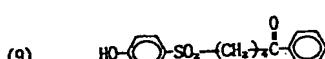
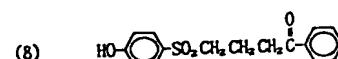
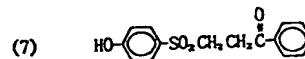
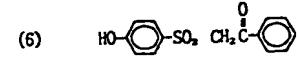
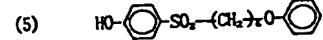
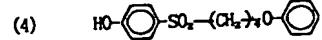
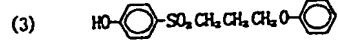
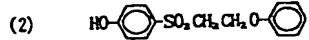
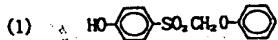
0-3の整数を夫々示す)

で表わされるフェノール性スルホン化合物を用いたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。

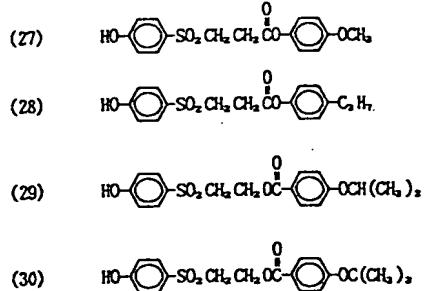
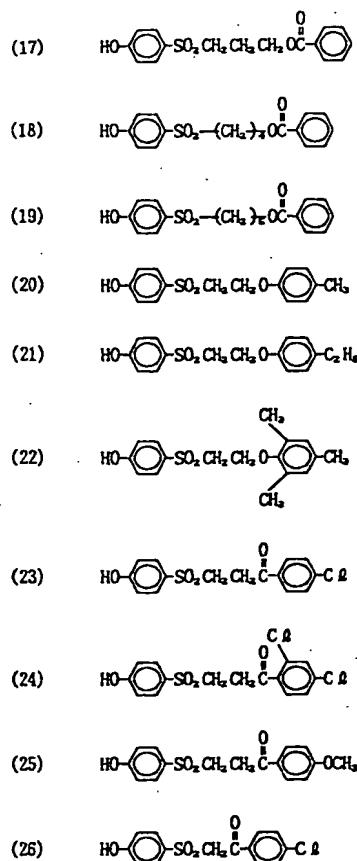
本発明の感熱記録材料は、顔色剤として前記フェノール性スルホン化合物を使用したことにより、画像安定性に優れると共に、地肌部の安定性にも優れたものとなる。

以下に本発明で使用するフェノール性スルホン化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

化合物番号 構造式



**This Page Blank (uspto)**



本発明において用いられるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フエノチアジン系、オーラミン系、スピロビラン系、インドリノフルオラン系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-

ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、  
 3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、  
 3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、  
 3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、  
 3-シクロヘキシリアミノ-6-クロルフルオラン、  
 3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、  
 3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、  
 3-N-エチル-N-イソアミル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン、

3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

2-(N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-N-メチル-N-シクロヘキシリアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

This Page Blank (uspto)

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2',4'-ジメチルアニリノ)フルオラン、  
 3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、  
 ベンゾイルロイコメチレンブルー、  
 6'-クロロ-8'-メトキシベンゾインドリノーピリロスピラン、  
 6'-ブロモ-3'-メトキシベンゾインドリノーピリロスピラン、  
 3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル)フタリド、  
 3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、  
 3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、  
 3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'

-メチルフェニル)フタリド、  
 3-モルホリノ-7-(N-プロピル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、  
 3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、  
 3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、  
 3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-ビペリジノフルオラン、  
 2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、

3-(N-メチル-N-イソプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、  
 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、  
 3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレシスピロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、  
 3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシリルアミノ)-5,6-ベンゾ-7-α-ナフチルアミノ-4'-ブロモフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン、  
 3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、  
 3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4'、5' -ベンゾフルオラン等。

また本発明においては、前記一般式で表わされる顔色剤を用いるが、必要に応じ、他の顔色剤を併用することができ、この合併用される顔色剤

としては、前記ロイコ染料を接触時発色させる電子受容性の種々の化合物、例えばフェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体、有機酸及びその金属塩等が好ましく適用され、その具体例としては以下に示すようなものが挙げられる。

4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、  
 4,4'-イソプロピリデンビス(o-メチルフェノール)、  
 4,4'-セカンダリープチリデンビスフェノール  
 4,4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリーブチルフェノール)、  
 4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、  
 4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、  
 2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、  
 2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、

This Page Blank (uspto)

4,4' - ブチリデンビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、  
 1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリブチルフェニル)ブタン、  
 1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、  
 4,4' - チオビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、  
 4,4' - ジフェノールスルホン、  
 4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、  
 4-ベンジロキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、  
 4,4' - ジフェノールスルホキシド、  
 P-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、  
 P-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、  
 プロトカテキュ酸ベンジル、  
 没食子酸ステアリル、  
 没食子酸ラウリル、  
 没食子酸オクチル、

1,7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタン、  
 1,5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサヘプタン、  
 1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-プロパン、  
 1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2-ヒドロキシプロパン、  
 N,N'-ジフェニルチオ尿素、  
 N,N'-ジ(4-クロロフェニル)チオ尿素、  
 サリチルアニリド、  
 5-クロロ-サリチルアニリド、  
 2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、  
 2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、  
 1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、  
 ヒドロキシナフトエ酸の亜鉛、アルミニウム、カルシウム等の金属塩、  
 ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエステル、  
 ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエ

ステル、  
 1,3-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、  
 1,4-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、  
 2,4' - ジフェノールスルホン、  
 3,3' - ジアリル-4,4' - ジフェノールスルホン、  
 α, α-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-α-メチルトルエン、  
 チオシアノ酸亜鉛のアンチビリン錯体、  
 テトラブロモビスフェノールA、  
 テトラブロモビスフェノールS等。  
 本発明の感熱記録材料を製造するには、ロイコ染料、顔色剤及び補助成分を支持体上に結合させればよい。この場合の結合剤としては、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができ、その具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。  
 ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、ヒドロキシメチセルロース、ヒドロキシエチセルロース、カルボキシメチセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルビロ

リドン、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、ステレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のエマルジョンやステレン/ブタジエン共重合体、ステレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックス等。

また、本発明においては、必要に応じ、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、填料、界面活性剤、熱可塑性物質(又は滑剤)等を併用することができる。この場合、填料としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理さ

This Page Blank (uspto)

にカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、ステレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができる。また熱可融性物質としては、例えば、ステアリン酸、ベヘン酸等の脂肪酸類、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、パルミチン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩類、p-ベンジルビフェニル、ターフェニル、トリフェニルメタン、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、β-ベンジルオキシナフタレン、β-ナフトエ酸フェニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル、ジフェニルカーボネート、テレフタル酸ジベンジルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、1,4-ジメトキシナフタレン、1,4-ジエトキシナフタレン、1,4-ジベンジルオキシナフタレン、1,2-ビス(フェノキシ)エタン、1,2-ビス

(4-メチルフェノキシ)エタン、1,4-ビス(フェノキシ)ブタン、1,4-ビス(フェノキシ)-2-ブテン、ジベンゾイルメタン、1,4-ビス(フェニルチオ)ブタン、1,4-ビス(フェニルチオ)-2-ブテン、1,3-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、p-(2-ビニルオキシエトキシ)ビフェニル、p-アリールオキシビフェニル、p-プロパギルオキシビフェニル、ジベンゾイルオキシメタン、1,3-ジベンゾイルオキシプロパン、ジベンジルジスルフィド、1,1-ジフェニルエタノール、1,1-ジフェニルプロパノール、p-(ベンジルオキシ)ベンジルアルコール、1,3-ジフェノキシ-2-プロパノール、N-オクタデシルカルバモイル-p-メトキシカルボニルベンゼン、N-オクタデシルカルバモイルベンゼン等が挙げられる。

#### 〔効 果〕

顔色剤として前記フェノール性スルホン化合物を用いた本発明の感熱記録材料は、画像部及び地肌部の安定性が極めて高く、実用性の高いもので

ある。

#### 〔実 施 例〕

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下に示す部及び%はいずれも重量基準である。

#### 実施例1～5 及び比較例

下記の混合物をそれぞれ磁性ボールミル中で2日間粉碎して〔A液〕、〔B液〕及び〔C液〕を調整した。

##### 〔A液〕

3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	20部

水

60部

次に〔A液〕10部、〔B液〕30部、〔C液〕30部及びイ

ソブチレン/無水マレイン酸共重合体の20%アルカリ水溶液10部を混合して感熱発色層形成液とし、これを坪量50g/m<sup>2</sup>の上質紙上に乾燥後の染料付着量が0.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して感熱発色層を設けた後、更にその表面平滑度が500-600秒になるよう層表面をカレンダー掛けして感熱記録材料を作成した。

以上のようにして得た感熱記録材料について、東洋精機製作所製、熱傾斜試験機を用いて温度150℃、圧力2kg/cm<sup>2</sup>、1秒の条件で印字し、その画像濃度及び地肌濃度をマクベス濃度計R-914(フィルター:V-106)で測定した。その結果を表-1に示す。

表 - 1

組	顔色剤	地肌濃度	画像濃度
実施例1	化合物具体例No.2の物質	0.07	1.33
" 2	" No.11 "	0.07	1.32
" 3	" No.26 "	0.08	1.32
" 4	" No.20 "	0.07	1.33
" 5	" No.27 "	0.07	1.31
比較例	ビスフェノールA	0.08	1.32

組	顔色剤	地肌濃度	画像濃度
実施例1	化合物具体例No.2の物質	0.07	1.33
" 2	" No.11 "	0.07	1.32
" 3	" No.26 "	0.08	1.32
" 4	" No.20 "	0.07	1.33
" 5	" No.27 "	0.07	1.31
比較例	ビスフェノールA	0.08	1.32

This Page Blank (uspto)

次に印字後のサンプルについて、耐油性及び耐アルコール性を試験した。これらの試験は、夫々  
石油系油及びエチルアルコールを脱脂綿でサンプル  
に塗布し、24時間放置した後の画像部及び地肌部  
の濃度を測定した。これらの結果を表-2に示す。

表-2

組 類	画像部 安定性		地肌部 安定性	
	耐油性	耐アルコール性	耐油性	耐アルコール性
実施例1	1.29	1.30	0.11	0.14
" 2	1.30	1.30	0.13	0.15
" 3	1.27	1.29	0.14	0.13
" 4	1.31	1.27	0.13	0.14
" 5	1.29	1.31	0.12	0.14
比較例	0.22	0.89	0.21	0.59

表-1及び表-2から明らかのように、本発明の感熱記録材料は発色濃度が充分で地肌白色度が高く、更に画像部及び地肌部の安定性に優れた極めて实用性の高いものであることが判る。

特許出願人 株式会社 リコ一

代理人 弁理士 池浦敏明  
(ほか1名)

This Page Blank (uspto)

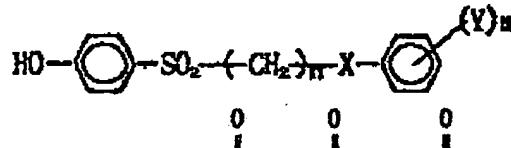
## SPECIFICATION

## 1. Title of the Invention

Thermosensitive recording material

## 2. Scope of Claim for a Patent

(1) A thermosensitive recording material taking advantage of a coloring reaction between a leuco dye and a color developer for developing a color by making contact with the leuco dye, wherein a phenolic sulfone compound represented by the following general formula is used as the color developer:



wherein X represents  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{OC}(=\text{O})-$  or  $-\text{COO}-$ ; Y represents a lower alkyl group, an alkoxy group or a halogen atom; n represents an integer of 1 to 10; and m represents an integer of 0 to 3.

## 3. Detailed Description of the Invention

## [Technical Field]

The present invention relates to a thermosensitive recording material, in particular to a thermosensitive recording material excellent in image stability.

## [Prior Art]

The thermosensitive recording material usually comprises a thermosensitive coloring layer formed on a support such as a sheet of paper and synthetic paper, and plastic film, and the thermosensitive coloring layer contains as a principal ingredient a color forming system comprising a colorless or pale-colored color forming dye as a color coupler and a color developer for developing the dye by heating. Color images are obtained by heating the thermosensitive recording material with a thermal pen, a thermal head, a laser light or a stroboscopic lamp. This type of the recording material has an advantage over other kinds of recording materials in that a record is obtained using a relatively simple equipment without applying troublesome treatments such as development and fixing, less noise is generated and the environment is less polluted, and the recording cost is cheap as compared with other recording materials. Accordingly, the thermosensitive recording material is not only used for duplication of books and documents but

also is useful as recording materials for computers, facsimiles, ticket vendors, labels and recorders.

Colorless or pale-colored leuco dyes having a lactone, lactam or spiropyran ring have been used for color forming dyes, and organic acids or phenolic substances have been used as color developers for the thermosensitive recording material. Recording materials using such color couplers and color developers have been widely used due to their high image density and excellent whiteness of the background. However, the thermosensitive recording medium have been required to have improved quality in response to increasing recent demands for the thermosensitive recording method. It have been an essential condition for the thermosensitive recording material to yield an image that is highly stable against oils and fats, and plasticizers contained in plastics, in the field where reliability of the recorded image is particularly emphasized.

For enhancing the stability of the recorded image, it has been proposed to form, for example, a thermosensitive coloring layer containing a large quantity of water resistant and chemical resistant resins, or a thermosensitive coloring layer containing a resin curable by heat or light, or to form a resin protective layer on the surface of the thermosensitive coloring layer. However, these layers tend to make manufacturing process complicated while reducing response ability to heat.

Proposals for enhancing stability of the image by improving color developers include a method using bisphenol S derivatives as disclosed in JP-A-58-20493, JP-A-58-82788, JP-A-59-96911 and JP-A-60-13852, a method using tris-phenol as disclosed in JP-A-58-160191, and a method using metal salts of carboxylic acids as disclosed in JP-A-57-6795, JP-A-61-47292, and the like. However, neither of these methods seem to be insufficient with respect to coloring of the background, color change of the background, coloring of the background due to plasticizers and solvents, and stability of images against oils and plasticizers.

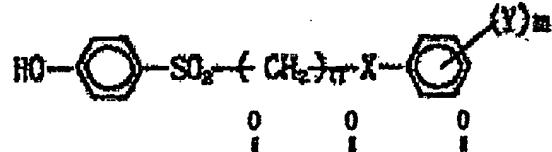
#### [Object of the Invention]

The object of the present invention is to provide a thermosensitive recording material being excellent in stability of developed images while having a high degree of whiteness of the background and being excellent in stability of the background.

#### [Construction of the Invention]

The present invention provides a thermosensitive

recording material taking advantage of a coloring reaction between a leuco dye and a color developer for developing a color by making contact with the leuco dye, wherein a phenolic sulfone compound represented by the following general formula is used as the color developer:



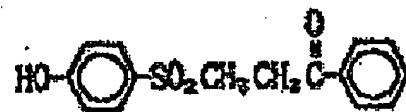
wherein X represents  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}-$ ,  $-\text{OC}-$  or  $-\text{CO}-$ ; Y represents a lower alkyl group, an alkoxy group or a halogen atom; n represents an integer of 1 to 10; and m represents an integer of 0 to 3.

The thermosensitive recording material according to the present invention is excellent in stability of the image while having a good stability of the background by using the phenolic sulfone compound as the color developer.

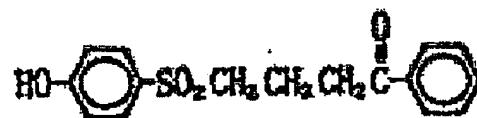
Although the phenolic sulfone compounds to be used in the present invention are exemplified below, the present invention is by no means restricted thereto.

Compound No.	Structural Formula
(1)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$
(2)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$
(3)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$
(4)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$
(5)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_9-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$
(6)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-$

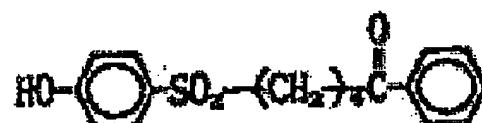
(7)



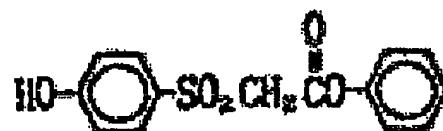
(8)



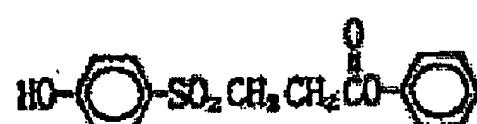
(9)



(10)



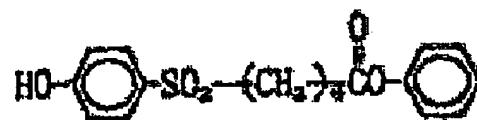
(11)



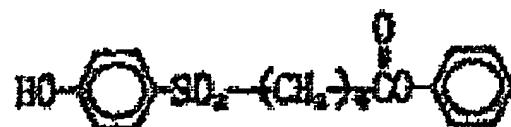
(12)



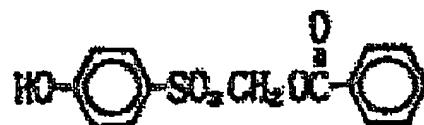
(13)



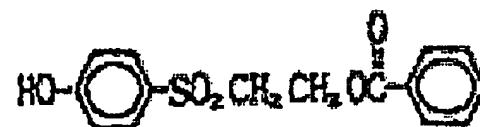
(14)



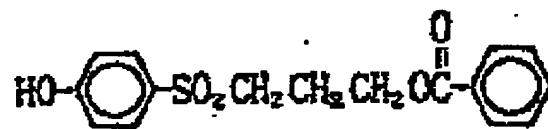
(15)



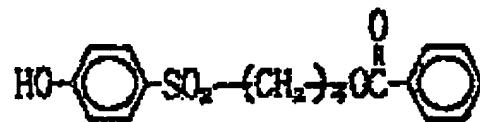
(16)



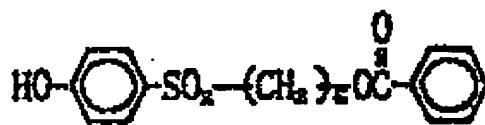
(17)



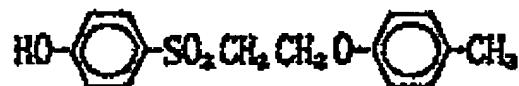
(18)



(19)



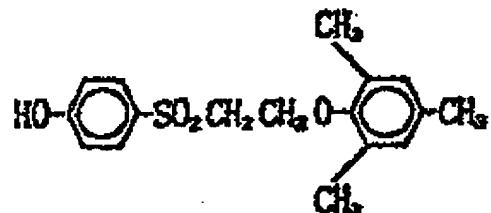
(20)



(21)



(22)



(23)



(24)



(25)



(26)



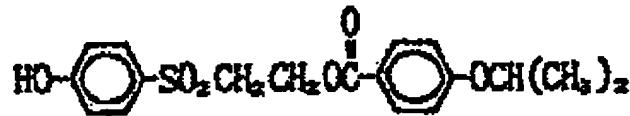
(27)



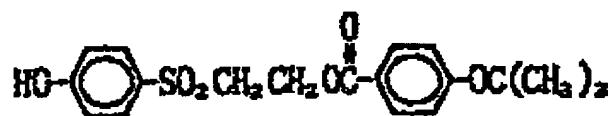
(28)



(29)



(30)



While the leuco dye to be used in the present invention is used alone, or as a combination of at least two of them, those to be arbitrarily used in this kind of thermosensitive recording material include triphenylmethane, fluoran, phenothiazine, auramine, spiropyran, and indolinophthalido dye based compounds. Examples of these leuco dyes are:

- 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)phthalide;
- 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylamino-phthalide (or crystal violet lactone);
- 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-diethylamino-phthalide;
- 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-chlorophthalide;
- 3,3-bis(p-dibutylaminophenyl)phthalide;
- 3-cyclohexylamino-6-chlorofluoran;
- 3-dimethylamino-5,7-dimethylfluoran;
- 3-N-methyl-N-isobutyl-6-methyl-7-anilinofluoran;
- 3-N-ethyl-N-isoamyl-6-methyl-7-anilinofluoran;
- 3-diethylamino-7-chlorofluoran;
- 3-diethylamino-7-methylfluoran;
- 3-diethylamino-7,8-benzfluoran;
- 3-diethylamino-6-methyl-7-chlorofluoran;
- 3-(N-p-tolyl-N-ethylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran;

3-pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran;  
2-[N-(3'-trifluoromethylphenyl)amino]-6-diethylamino-fluoran;  
2-[3,6-bis(diethylamino)-9-(o-chloroanilino)xanthyl] benzoic acid lactam;  
3-diethylamino-6-methyl-7-(m-trichloromethylanilino)fluoran;  
3-diethylamino-6-methyl-7-(o-cloroanilino)fluoran;  
3-dibutylamino-6-methyl-7-(o-cloroanilino)fluoran;  
3-N-methyl-N-amylamino-6-methyl-7-anilinofluoran;  
3-N-methyl-N-cyclohexylamino-6-methyl-7-anilinofluoran;  
3-diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran;  
3-diethylamino-6-methyl-7-(2',4'-dimethylanilino)fluoran;  
3-(N,N-diethylamino)-5-methyl-7-(N,N-benzylamino)fluoran;  
benzoylleuco methylene blue;  
6'-chloro-8'-methoxy-benzoindolino-pyrrilospiran;  
6'-bromo-3'-methoxy-benzoindolino-pyrrilospiran;  
3-(2'-hydroxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-chlorophenyl)phthalide;  
3-(2'-hydroxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-nitrophenyl)phthalide;  
3-(2'-hydroxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-methylphenyl)phthalide;  
3-(2'-methoxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-hydroxy-4'-chloro-5'-methylphenyl)phthalide;  
3-morpholino-7-(N-propyl-trifluoromethylanilino)fluoran;  
3-pyrrolidino-7-trifluoromethylanilino fluoran;  
3-diethylamino-5-chloro-7-(N-benzyl-trifluoromethyl-anilino)fluoran;  
3-pyrrolidino-7-(di-p-chlorophenyl)methylamino fluoran;  
3-diethylamino-5-chloro-7-( $\alpha$ -phenylethylamino)fluoran;  
3-(N-ethyl-p-toluidino)-7-( $\alpha$ -phenylethylamino)fluoran;  
3-diethylamino-7-(o-methoxycarbonyl-phenylamino)fluoran;  
3-diethylamino-5-methyl-7-( $\alpha$ -phenylethylamino)fluoran;  
3-diethylamino-7-pyperidinofluoran;  
2-chloro-3-(N-methyltoluidino)-7-(p-n-butylanilino)fluoran;  
3-(N-methyl-N-isopropylamino)-6-methyl-7-anilino

fluoran;

3-dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran;  
3,6-bis(dimethylamino)fluorenespiro(9,3')-6'-dimethylaminophthalide;

3-(N-benzyl-N-cyclohexylamino)-5,6-benzo-7- $\alpha$ -naphthylamino-4'-bromofluoran;

3-diethylamino-6-chloro-7-anilinofluoran;  
3-N-ethyl-N-(2-ethoxypropyl)amino-6-methyl-7-anilino fluoran;

3-N-ethyl-N-tetrahydrofurylfrylamino-6-methyl-7-anilinofluoran; and

3-diethylamino-6-methyl-7-mesitydino-4',5'-banzofluoran.

While the color developers represented by the general formulae above are used in the present invention, other color developers may be used, if necessary. The preferable color developers to be used together include various electron accepting compounds for allowing the leuco dyes to develop respective colors by making contact with the color developers such as phenolic compounds, thiophenolic compounds, urea derivatives, and organic acids and salts thereof. Examples of these compounds are:

4,4'-isopropylidene bisphenol;

4,4'-isopropylidene bis(o-methylphenol);

4,4'-sec-butylidene bisphenol;

4,4'-isopropylidene bis(2-tert-butylphenol);

4,4'-cyclohexylidene diphenol;

4,4'-cyclohexylidene bis(2-chlorophenol);

2,2'-methylene bis(4-methyl-6-tert-butylphenol);

2,2'-methylene bis(4-ethyl-6-tert-butylphenol);

4,4'-butylidene bis(6-tert-butyl-2-methylphenol);

1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl) butane;

1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexylphenyl) butane;

4,4'-thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol);

4,4'-diphenol sulfone;

4-isopropoxy-4'-hydroxydiphenyl sulfone;

4-benzyloxy-4'-hydroxydiphenyl sulfone;

4,4'-diphenol sulfoxide;

isopropyl p-hydroxybenzoate;

benzyl p-hydroxybenzoate;

benzyl protocatechuate;

stearyl gallate;

lauryl gallate;

octyl gallate;

1,7-bis(4-hydroxyphenylthio)-3,5-dioxaheptane;

1,5-bis(4-hydroxyphenylthio)-3-oxapentane;  
1,3- bis(4-hydroxyphenylthio)propane;  
1,3- bis(4-hydroxyphenylthio)-2-hydroxypropane;  
N-N'-diphenylthiourea;  
N-N'-di(m-chlorophenyl)thiourea;  
salicylanilide;  
5-chloro-salicylanilide;  
2-hydroxy-3-naphthoic acid;  
2-hydroxy-1-naphthoic acid;  
1-hydroxy-2-naphthoic acid;  
metal salts such as zinc, aluminum and calcium  
salts of hydroxynaphthoic acid;  
methyl bis(4-hydroxyphenyl)acetate;  
benzyl bis(4-hydroxyphenyl)acetate;  
1,3-bis(4-hydroxycumyl)benzene;  
1,4-bis(4-hydroxycumyl)benzene;  
2,4'-diphenol sulfone;  
3,3'-diallyl-4,4'-diphenol sulfone;  
 $\alpha,\alpha$ -bis(4-hydroxyphenol)- $\alpha$ -methyltoluene;  
antipyrine complex of zinc thiocyanate;  
tetrabromo bisphenol A; and  
tetrabromo bisphenol S.

The leuco dye, color developer and auxiliary components are bound and retained on a support for manufacturing the thermosensitive recording material according to the present invention. Conventional binders may be appropriately used as the binder for this purpose. Examples of the binder include polyvinyl alcohol; starch and derivatives thereof; cellulose derivatives such as hydroxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxymethyl cellulose, methyl cellulose and ethyl cellulose; water soluble polymers such as sodium polyacrylate; polyvinyl pyrrolidone, acrylamide/acrylic ester copolymers, acrylamide/acrylic ester/methacrylic acid ternary copolymers, alkali salts of styrene/maleic anhydride copolymers, alkaline salts of isobutylene/maleic anhydride copolymers, polyacrylamide, sodium arginate, gelatin and casein; emulsions of polyvinyl acetate, polyurethane, polyacrylic acid, esters of polyacrylic acid, vinyl chloride/vinyl acetate copolymers, polybutyl methacrylate and ethylene/vinyl acetate copolymers; and latex of styrene/butadiene copolymers and styrene/butadiene/acrylic copolymers.

Auxiliary additives conventionally used for this kind of thermosensitive recording material, for example fillers, surfactants and heat-melt substances (or lubricants) may be used together, if necessary, in the present invention. Examples of the fillers include

inorganic fine powders calcium carbonate, silica, zinc oxide, titanium oxide, aluminum hydroxide, zinc hydroxide, barium sulfate, clay, talc, and surface processed calcium and silica; and organic fine powders of urea-formalin resin, styrene/methacrylic acid copolymer and polystyrene resin. Examples of heat-melt substances include fatty acids such as stearic acid and behenic acid; fatty acid amides such as stearic amide and palmitic amide; metal salts of fatty acids such as zinc stearate, aluminum stearate, calcium stearate, zinc palmitate and zinc behenate; and p-benzylbiphenyl, terphenyl, triphenyl methane, benzyl p-benzyloxybenzoic acid,  $\beta$ -benzyloxynaphthalene, phenyl  $\beta$ -naphthoate, phenyl 1-hydroxy-2-naphthoate, methyl 1-hydroxy-2-naphthoate, diphenyl carbonate, dibenzyl terephthalate, dimethyl terephthalate, 1,4-dimethoxy naphthalene, 1,4-diethoxy naphthalene, 1,4-dibenzylxyloxy naphthalene, 1,2-bis(phenoxy)ethane, 1,2-bis(3-methylphenoxy)ethane, 1,2-bis(4-methylphenoxy)ethane, 1,4-bis(phenoxy)butane, 1,4-bis(phenoxy)-2-butene, dibenzoyl methane, 1,4-bis(phenylthio)butane, 1,4-bis(phenylthio)-2-butene, 1,3-bis(2-vinyloxyethoxy)benzene, 1,4-bis(2-vinyloxyethoxy)benzene, p-(2-vinyloxyethoxy)biphenyl, p-aryloxy biphenyl, p-propaglyoxy biphenyl, dibenzoyloxy methane, 1,3-dibenzoyloxy propane, dibenzyl disulfide, 1,1-diphenyl ethanol, 1,1-diphenyl propanol, p-(benzyloxy)benzyl alcohol, 1,3-diphenoxo-2-propanol, N-octadecylcarbamoyl-p-methoxycarbonyl benzene and N-octadecylcarbamoyl benzene.

[Effect]

Images and backgrounds of the thermosensitive recording material according to the present invention in which the phenolic sulfone compound is used as the color developer is highly stable with excellent practical values.

[Example]

The present invention will be described in more detail with reference to Examples. "Parts" and "%" as described hereinafter are expressed by "parts by weight" and "% by weight".

Examples 1 to 5 and Comparative Example

The following mixtures were pulverized in a ceramic ball mill for 2 days to prepare solutions A, B and C.

[Solution A]

3-(N-methyl-N-cyclohexylamino)-6-methyl-7-anilinofluorane	20 parts
10% aqueous solution of polyvinyl alcohol	20 parts

water	60 parts
[Solution B]	
color developer in Table 1	20 parts
10% aqueous solution of polyvinyl alcohol	
	20 parts
water	60 parts
[Solution C]	
calcium carbonate	20 parts
5% aqueous solution of methyl cellulose	20 parts
A solution for forming a thermosensitive coloring layer was prepared by mixing 10 parts of solution A, 20 parts of solution B, 30 parts of solution C and 10 parts of 20% alkaline aqueous solution of isobutylene/maleic anhydride copolymer. A thermosensitive coloring layer was formed by coating this solution on a high quality paper with a surface area density of 50 g/m <sup>2</sup> so that the amount of the adhered dye becomes 0.5 g/m <sup>2</sup> . Then, the surface layer was calendered so that the surface smoothness becomes 500 to 600 seconds to prepare a thermosensitive recording material.	

Images were printed on the thermosensitive recording material obtained as described above by applying a temperature of 150°C and a pressure of 2 kg/cm<sup>2</sup> for 1 second using a heat-gradient tester made by Toyoseiki Co. The image density and background density thereof was measured with a Macbeth densitometer, and the results are shown in Table 1.

Table 1

Item Sample	Color Developer	Background Density	Image Density
Example 1	Compound Example No. 2	0.7	1.33
Example 2	Compound Example No. 11	0.7	1.32
Example 3	Compound Example No. 26	0.8	1.32
Example 4	Compound Example No. 20	0.7	1.33
Example 5	Compound Example No. 27	0.7	1.31
Comparative Example	Bisphenol A	0.8	1.32

Oil resistance and alcohol resistance of the sample after printing were tested. Cotton seed oil and ethyl alcohol were independently coated on a sample with a degreased cotton, and densities of the image and background were measured after allowing the sample to stand for 24 hours. The results are shown in Table 2.

Table 2

Item Sample	Stability of Image		Stability of Background	
	Oil Resistance	Alcohol Resistance	Oil Resistance	Alcohol Resistance
Example 1	1.29	1.30	0.11	0.14
Example 2	1.30	1.30	0.13	0.15
Example 3	1.27	1.29	0.14	0.1
Example 4	1.31	1.27	0.13	0.14
Example 5	1.29	1.31	0.12	0.14
Comparative Example	0.22	0.89	0.21	0.59

Tables 1 and 2 show that the thermosensitive recording material according to the present invention has a sufficient coloring density of the image with high whiteness of the background, indicating that the thermosensitive recording material is excellent in practical applicability with high stability of the image and background.